

⑤1

Int. Cl.:

B 22 d, 1/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 31 b2, 1/00

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 2 346 778

⑫

Aktenzeichen: P 23 46 778.9

⑬

Anmeldetag: 17. September 1973

⑭

Offenlegungstag: 28. März 1974

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: 18. September 1972

③3

Land: V. St. v. Amerika

③1

Aktenzeichen: 290196

⑤4

Bezeichnung: Flußmittel zum Gießen von Stahl

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Republic Steel Corp., Cleveland, Ohio (V.St.A.)

Vertreter gem. §16 PatG: Hoffmann, E., Dr.-Ing.; Eitle, W., Dipl.-Ing.;
Hoffmann, K., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt: Corbett, Martin, Balitmore, Md.; Fedock, Michael Paul, Seven Hills,
Ohio (V.St.A.)

DT 2346778

Republic Steel Corporation, Cleveland, Ohio, USA

Flußmittel zum Gießen von Stahl

Die Erfindung betrifft ein Flußmittel zum kontinuierlichen Gießen von Stahl, sowie ein Verfahren, welches unter Verwendung eines solchen Flußmittels durchgeführt wird.

Es ist gut bekannt, daß es zur Herstellung eines desoxidierten Kohlenstoffstahls mit hoher Qualität erforderlich ist, zu dem geschmolzenen Stahl ein Desoxidationsmittel zuzusetzen, um den normalerweise vorhandenen eingeschlossenen Sauerstoff zu entfernen. Die Menge des Desoxidationsmittels, die zugesetzt wird, hängt norma-

lerweise von mehreren Faktoren ab, beispielsweise vom Ausmaß der angestrebten Desoxidation, der in dem Stahl vorhandenen Kohlenstoffmenge und der Kornstruktur, die in dem fertigen Stahlprodukt gewünscht wird. Silizium und Aluminium, sowie Gemische davon sind schon in weitem Ausmaß dazu verwendet worden, um Kohlenstoffstähle zu desoxidieren. Zur Herstellung eines halbberuhigten Kohlenstoffstahls wird normalerweise Silizium in einer Menge von 0,1 bis 0,15% zugesetzt. Zur Erzeugung eines vollständig beruhigten Stahls kann diese Menge bis auf 0,25% erhöht werden. Siliziumzugaben können geringfügig erhöht werden, um die in dem Stahl vorhandene Kohlenstoffmenge zu kompensieren, d.h., wenn der Kohlenstoffgehalt des Stahls zu niedrig ist, dann wird die Neigung des Stahls, höhere Sauerstoffmengen zu absorbieren, gesteigert, so daß folglich weiteres Desoxidationsmittel erforderlich sein kann. Die Zugabe von Aluminium erfolgt gewöhnlich bei der Herstellung von feinkörnigen Stählen, die bis zu 0,15% Aluminium benötigen, um vollständig beruhigte Stähle zu erhalten. Optimale Mengen liegen jedoch im Bereich von 0,05 bis 0,1%.

Die Zugabe von Silizium oder Aluminium oder von beiden Elementen zu Kohlenstoffstählen kann zur Bildung von Oxiden, Silikaten oder Aluminaten führen, die oftmals an die Oberfläche oder geringfügig darunter ansteigen und zu unerwünschten Einschlüssen führen, die den Stahl abschwächen können. Bei der Herstellung von kontinuierlichen Gußstücken aus Stahl sind diese Einschlüsse besonders unerwünscht, da die hierdurch resultierenden Oberflächenfehler nicht bis zu einem großen Ausmaß toleriert werden können. Es sind daher zur Entfernung dieser eingeschlossenen Oxide bereits eine Anzahl von Schlacken- (Flußmittel-) Zusammensetzungen vorgeschlagen worden.

Frühere Vorschläge, um diese Einschlüsse in beruhigten oder halbberuhigten Stählen zu unterdrücken, haben die Zugabe von Calciumfluorid allein oder im Gemisch mit Natriumcarbonat und/oder Natriumnitrat zu dem geschmolzenen Stahl vorgesehen. Eine solche Zugabe erfolgt normalerweise während des Abstechens, d.h. während des Eingießens des geschmolzenen Stahls in eine Barrenform. Solche Zugaben können zwar bis zu einem gewissen Ausmaß nutzbringend sein, doch neigen sie aufgrund ihrer Natur selbst dazu, unerwünschte Einschlüsse zu bilden, wenn man nicht große Sorgfalt aufwendet. Beim kontinuierlichen Gießen von Stahl ist auch schon die Verwendung von anderen Flußmitteln vorgeschlagen worden, wie Gebläseofenschlacke, Fensterglas, Flaschenglas und Natriumsilikatglas und Borax. Diese Zusätze sind bislang als niederviskose Schlacken bezeichnet worden.

Bei der Auswahl einer geeigneten Flußmittelzusammensetzung für das kontinuierliche Gießen von Stahl sollte der Tatsache Rechnung getragen werden, daß eine solche Zusammensetzung während der Berührung mit dem geschmolzenen Stahl eine chemische und thermische Stabilität haben muß, damit die Bildung von nennenswerten Mengen von störenden Schäumen, toxischen Gasen, Zersetzungsprodukten oder von Nebenprodukten, die das Personal beschädigen könnten oder das Produkt verunreinigen könnten, vermieden wird. Ferner muß eine solche Flußmittelzusammensetzung dazu imstande sein, die Verunreinigungen in Lösung zu bringen, von denen man annimmt, daß sie der Grund für die meisten Oberflächen- oder unter der Oberfläche gelegenen Unzulänglichkeiten von kontinuierlichen Gußstücken oder daraus hergestellten Walzblechmaterialien sind. Ferner muß die Flußmittelzusammensetzung einen solchen Erweichungspunkt (oder pla-

stischen Deformationspunkt) sowie eine solche Fließfähigkeit haben, daß die Schicht des Flußmittels auf dem geschmolzenen Stahl ihre Wirksamkeit während des Gießprozesses beibehält.

In der US-PS 3 649 249 wird eine synthetische Schlackezusammensetzung beschrieben, die für das kontinuierliche Gießen von Stahl ausgezeichnet geeignet ist. Diese Schlacke enthält Siliziumdioxid und Natriumoxid und hat folgende spezifische Zusammensetzung: Siliziumdioxid 10 bis 55%, Calciumoxid 0 bis 40%, Calciumfluorid 5 bis 40%, Natriumoxid und Kaliumoxid 5 bis 35%, Lithiumoxid und Lithiumfluorid 0,5 bis 15%, Boroxid 0 bis 30%, wobei die Maßgabe besteht, daß das Boroxid, das Calciumfluorid und das Lithiumfluorid in Kombination in einer größeren Menge als 15% der Zusammensetzung vorhanden sind. Sämtliche Prozentmengen sind dabei auf das Gewicht bezogen. Diese Schlackenzusammensetzung soll mehrere besondere Vorteile besitzen: Eine spezifische Fließfähigkeit und einen spezifischen plastischen Deformationspunkt, welche beiden Eigenschaften nach den in dieser Druckschrift angegebenen Standardmethoden bestimmt werden können, sowie eine Löslichkeit von Aluminiumoxid darin im Überschuß von 20%.

Ausgedehnte Untersuchungen der synthetischen Schlacke gemäß der US-PS 3 649 249 haben gezeigt, daß diese den anderen bekannten Flußmittelzusammensetzungen hinsichtlich der Unterdrückung von Oberflächenfehlern auf Stählen, die durch ein kontinuierliches Gießen hergestellt werden, überlegen sind. Trotzdem treten solche Fehler oftmals bei Verwendung eines solchen Flußmittels bis zu einem Ausmaß von etwa 10% auf. Glücklicherweise sind diese Fehler nicht ganz schwerwiegend. Jedoch sind selbst geringere Fehler unerwünscht, da sie zur Korrektur weiteren Zeitaufwand und Kosten erfordern.

2346778

Durch die Erfindung wird nun ein Flußmittel zur Verfügung gestellt, das folgende Bestandteile enthält:

Bestandteile	Gew.-%	
Na_2O	10 bis 30	
K_2O	0 bis 10	
Li_2O	0 bis 8	
SiO_2	15 bis 40	
P_2O_5	5 bis 40	
Al_2O_3	0 bis 15	
F	0 bis 15	
MgO	0 bis 25	} Insgesamt nicht mehr als 25%
CaO	0 bis 25	
BaO	0 bis 25	
SrO	0 bis 25	

Die erfindungsgemäßen Flußmittel sind beim kontinuierlichen Gießen von Stahl selbst gegenüber den Flußmitteln der US-PS 3 649 249 vorteilhaft. Weiterhin können aufgrund der Tatsache, daß die inhärente Aluminiumoxid-Löslichkeit für die erfindungsgemäßen Flußmittel geringer ist als bei den angegebenen Flußmitteln, beim kontinuierlichen Gießen Einlaßrohre für das geschmolzene Metall aus Aluminiumoxid-Graphit verwendet werden. Ferner kann der Aluminiumoxidgehalt der erfindungsgemäßen Flußmittel innerhalb der angegebenen Grenzen eingestellt werden, um die Aluminiumoxid-Löslichkeit im Metall bei mäßigen Einbußen der ansteigenden Schmelztemperatur und der Erniedrigung der Fließfähigkeit des Flußmittels einzustellen. Überraschenderweise ist auch der Angriff des erfindungsgemäßen Flußmittels auf Einlaßrohre aus geschmolzenem Siliziumdioxid für die Praxis tragbar. Die erfindungsgemäßen Flußmittelzusammensetzungen scheinen keine unmischbaren flüssigen Phasen bei den erhöhten kontinuierlichen

2346778

Gießtemperaturen zu bilden, was ein wichtiges Kriterium für das vergangene Verhalten war.

Die erfindungsgemäße Flußmittelzusammensetzung liegt im wesentlichen im glasartigen Zustand als Fritteteilchen vor. Obgleich es möglich ist, sehr kleine Mengen (30 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gewicht der Fritte) von fein vermahlenden Walzwerkadditiven mit der Fritte zu verwenden, wobei die Additive in der Gußeinrichtung aufschmelzen können, um die Zusammensetzung innerhalb der angegebenen Grenzen zu verstärken, scheint doch beim kontinuierlichen Gießen von Stahl ein Flußmittel, bestehend aus lediglich der Fritte, sich am besten zu verhalten.

Nachstehend ist die Zusammensetzung des Flußmittels im breiten und in einem vorteilhafteren Bereich angegeben:

Bestandteile	Breiter Bereich Gew.-%	Vorteilhafterer Bereich, Gew.-%
Na_2O	10 bis 30	20 bis 24
K_2O	0 bis 10	5 bis 7
Li_2O	0 bis 8	4 bis 6
SiO_2	15 bis 40	25 bis 30
P_2O_5	5 bis 40	12 bis 16
F	0 bis 15	8 bis 12
MgO }	0 bis 25 insges.	10 bis 20
CaO }		
BaO }		
SrO }		
Al_2O_3	0 bis 15	

Bei einem Verfahren zum kontinuierlichen Gießen von Stahl unter Verwendung einer offenendigen Form wird der Prozeß

verbessert, wenn man die Oberfläche des geschmolzenen Metalls an der Oberseite der Form mit einer Schicht aus einer solchen Flußmittelzusammensetzung bedeckt (die gewöhnlich durch eine Schaufel aufgebracht wird und mehrere cm dick gehalten wird).

Bei Anwendung der vorstehend aufgeführten Zusammensetzungsgrenzen liegt die Fließfähigkeit des Flußmittels im üblichen Bereich für das kontinuierliche Gießen von Stahl (d.h. etwa 2" bis 16", gemessen gemäß der US-PS 3 649 249), vorteilhafterweise im Bereich von etwa 6" bis 10". In ähnlicher Weise liegt der plastische Deformationspunkt des Flußmittels zwischen 538 und 816°C (1000 und 1500°F), was für das kontinuierliche Gießen von Stahl geeignet ist. Die Aluminiumoxid-Löslichkeit beträgt höchstens 15 bis 17%, gemessen mit dem in der US-PS 3 649 249 angegebenen Test. Wenn die Flußmittelzusammensetzung Aluminiumoxid enthält, dann vermindert sich die Aluminiumoxid-Löslichkeit entsprechend.

Die Flußmittelzusammensetzungen können aus tatsächlichen Oxiden oder in wirtschaftlicher Weise vorzugsweise aus herkömmlichen keramischen Rohmaterial-Äquivalenten calciniert werden. So können z.B. einige Rohmaterialien dazu verwendet werden, um einen oder mehrere Bestandteile des Flußmittels zu liefern, z.B. Natriumsilikat, das Natriumoxid ergeben kann, sowie Siliziumdioxid. In ähnlicher Weise sind die verschiedenen Carbonate dazu imstande, die erforderlichen Oxide zu liefern, z.B. Alkalimetallcarbonate. Es sollte darauf geachtet werden, daß nicht erhebliche Mengen von hydratisierten Komponenten eingeschlossen werden, wenn in der Mischung Fluoride vorhanden sind, da sonst flüchtige Fluoride gebildet werden könnten. Eine hohe Reinheit der Rohmaterialien wird nicht gefordert. Die

erfindungsgemäßen Mischungen können die üblichen geringen Mengen von Verunreinigungen enthalten, die in der keramischen Praxis auftreten, ohne daß hierdurch ernsthafte Mängel entstehen.

Die rohen Ansatz-Bestandteile des Flußmittels werden vorzugsweise in trockenem Zustand vermischt, sodann geschmolzen und abgekühlt, um eine Fritte (d.h. kleine glasartige Teilchen) zu bilden. Die Schmelz- bzw. Fusionstemperatur für die meisten Zusammensetzungen, die in die angegebenen Bereiche fallen, geht nicht über 1371°C (2500°F) hinaus. Die resultierende Fritte wird gewöhnlich zerkleinert und pulverisiert, um Teilchen mit einer solchen Feinheit zu bilden, die durch mindestens ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,833 mm (20 mesh Tyler) durchgehen. Die Zerkleinerung erfolgt vorteilhafterweise auf einer Größe von hauptsächlich zwischen 0,297 mm und 0,147 mm (50 und 100 mesh) oder sogar kleiner (so daß z.B. mindestens 50% durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,147 mm = 100 mesh hindurchgehen). Alternativ kann oftmals mit Vorteil eine Fritte direkt von einem üblichen Abschrecken verwendet werden. Es hat sich gezeigt, daß das Flußmittel in dieser teilchenförmigen Pulverform beim kontinuierlichen Gießprozeß verwendet werden kann, indem einfach eine Schicht auf der Oberfläche des geschmolzenen Metalls an der Oberseite der Form in dem Gießer vorgesehen wird. Eine geeignete Schicht des Flußmittels hat gewöhnlich eine Dicke von 2,54 bis 5,08 cm (1 bis 2 inches) und diese Dicke wird durch das kontinuierliche Gußverfahren durch periodische oder kontinuierliche Zugaben aufrechterhalten. Typischerweise beträgt die verwendete Menge des Flußmittels etwa 0,454 kg/t und liegt im allgemeinen im Bereich von 0,09 bis 0,68 kg/t (0,2 bis 1,5 pounds/t) des gegossenen Stahls.

Die Erfindung wird in dem Beispiel erläutert. Darin sind sämtliche Angaben bezüglich der Teile und der Prozentmengen auf das Gewicht bezogen.

Beispiel

Eine Flußmittelmischung wurde durch ein herkömmliches Vormischen, Schmelzen und Fritten von herkömmlichen Roh-Ansatz-Bestandteilen hergestellt, um eine Fritte der folgenden bevorzugten Analyse zu ergeben: Natriumoxid 22,2%, Kaliumoxid 6,1%, Lithiumoxid 5,4%, Calciumoxid 15,1%, Siliziumdioxid 27%, Phosphorpentoxid 14% und Fluorid als F 10,2%. Die Fritte wurde so gemahlen, daß sie ganz ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,833 mm (20 mesh) pasierte, wobei mindestens 50% durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,147 mm (100 mesh) durchgingen.

Die Bestandteile des Roh-Ansatzes waren wie folgt:

Bestandteile	Gewichtsteile
Natriumcarbonat	17,74
Natriumtripolyphosphat	21,07
Flußspat	18,57
Siliziumdioxid	23,27
Lithiumcarbonat	11,61
Kaliumcarbonat	7,74

Die Fließfähigkeit des Flußmittels wurde (nach der Methode der US-PS 3 649 249) als 22,9 cm (9 inches) bestimmt. Der plastische Deformationspunkt lag bei etwa 538°C (1000°F). Mehrere tausend kg dieser Flußmittelzusammensetzung wurden hergestellt und beim kontinuierlichen Gießen von Stahlstücken mit überraschend guten Ergebnissen verwendet.

Die Flußmittelmischung wurde dazu verwendet, um die Oberfläche des geschmolzenen Metalls an der Oberseite der Form zu bedecken. Kleinere Oberflächenfehler traten nur bei einem sehr geringfügigen Bruchteil der danach bearbeiteten Werkstücke auf.

P 23 46 778.9

M

73

Republic Steel Corporation(Neuer) Hauptanspruch

1. Flußmittel zum Gießen von Stahl, das Siliziumdioxid und Natriumoxid enthält und das eine Fließfähigkeit, einen plastischen Deformationspunkt und eine Aluminiumoxid-Löslichkeit für ein solches Gießen besitzt, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel im wesentlichen im glasartigen Zustand als Fritteilchen mit folgender Zusammensetzung vorliegt:

Bestandteile	Gew.-%
Na_2O	10 bis 30
SiO_2	15 bis 40
P_2O_5	5 bis 40

P a t e n t a n s p r ü c h e

Monat 1. Eintrag vom 20.11.73

1. Flußmittel zum Gießen von Stahl, das Siliziumdioxid und Natriumoxid enthält und das eine Fließfähigkeit, einen plastischen Deformationspunkt und eine Aluminium-Löslichkeit für ein solches Gießen besitzt, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel im wesentlichen im glasartigen Zustand als Fritteteilchen mit folgender Zusammensetzung vorliegt:

23.4.73

Bestandteile	Gew.-%
Na ₂ O	10 bis 30
SiO ₂	15 bis 40
P ₂ O ₅	5 bis 40

2. Flußmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es noch eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthält:

Bestandteile	höchstens (Gew.-%)	
K ₂ O	10	
LiO ₂	8	
Al ₂ O ₃	15	
F	15	
MgO	25	} insgesamt höchstens 25%
CaO	25	
BaO	25	
SrO	25	

3. Flußmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Zusammensetzung aufweist:

Bestandteile	Gew.-%
Na_2O	20 bis 24
K_2O	5 bis 7
Li_2O	4 bis 6
CaO	10 bis 26
SiO_2	25 bis 30
P_2O_5	12 bis 16
F	8 bis 12